



## Desarrollo de nuevos electrolitos con potencial uso en celdas solares nanocrystalinas

ROSA E. RAMÍREZ GARCÍA\*, EDUARDO M. SÁNCHEZ CERVANTES\*



En la actualidad existe una demanda por el desarrollo de fuentes de energías limpias y renovables. En la radiación solar se presenta, sin lugar a dudas, la mejor alternativa ecológica, ya que el Sol es la fuente primaria de energía de la Tierra. Existen diversos sistemas para aprovechar la energía, como las celdas fotovoltaicas, los calentadores solares y los sistemas de almacenamiento térmico-solares. El sistema fotovoltaico más moderno y estudiado es la celda solar fotoelectroquímica, tipo Grätzel, desarrollada por el profesor Michael Grätzel en 1991.<sup>1</sup> Esta celda está compuesta (ver figura 1) por un electrodo negativo que consta de vidrio conductor (cubierto por una delgada capa de óxido de estaño dopado con indio conocido por sus siglas en inglés como ITO (Indium-doped Tin Oxide) transparente revestido con una película porosa de óxido de titanio nanocrystalino ( $n\text{-TiO}_2$ ), a la cual se encuentran unidas moléculas

de un colorante fotosensitivo como el *cis*-ditiocianato-N,N'-bis(2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxilato) de rutenio (II), conocido como N3; un electrolito que contenga un par electroquímico para la óxido-reducción y el electrodo positivo que consta de un vidrio ITO recubierto por una fina capa de un catalizador de platino.

Un aspecto importante que concierne la estabilidad de la celda fotoelectroquímica tipo Grätzel es la volatilidad del electrolito en el rango de temperatura de trabajo de la celda. Actualmente se utiliza el par redox  $\text{KI}/\text{I}_2$  disuelto en alcohol isopropílico, que brinda excelentes resultados en relación a la conductividad de los iones, pero presenta un mal desempeño en relación a la ciclabilidad electroquímica, debido a la volatilidad del solvente empleado. Para superar tal problema de volatilidad se ha propuesto la aplicación de sales fundidas.<sup>2</sup> Entre la variedad de sales fundidas se encuentra que los líquidos iónicos pueden utilizarse en un amplio rango de aplicaciones electroquímicas donde se requiera alta conductividad y movilidad iónica.<sup>3-7</sup> Debido a su naturaleza iónica, su volatilidad se considera despreciable. Los líquidos iónicos son sales líquidas a bajas temperaturas, muchas de éstas a tempe-

□ El presente artículo está basado en la investigación "Desarrollo de nuevos electrolitos con potencial uso en celdas solares nanocrystalinas", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2007 en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en septiembre de 2007.

\*Laboratorio de Investigación del Vidrio, FCQ-UANL.

ratura ambiente o más abajo y están en forma fundida, compuestas por iones. Entre los principales líquidos iónicos<sup>8</sup> podemos mencionar los imidazoliums, amonios, piridinios, picolinos y fosfonio.

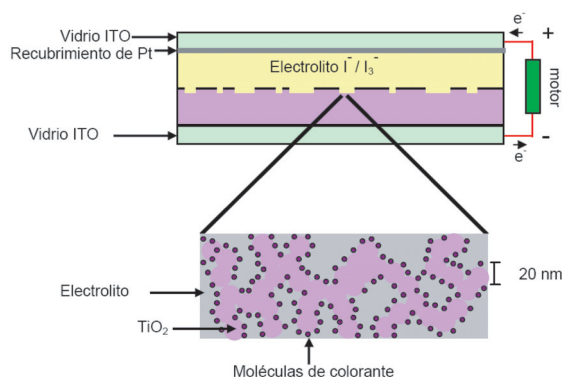


Fig. 1. Esquema de una celda solar nanocristalina tipo Grätzel.

Las sales de imidazolium se han estudiado ampliamente, presentan una solución adecuada al problema de volatilidad; sin embargo, tienen ciertas desventajas en relación a sus propiedades electroquímicas de transporte y alta viscosidad relativa. Particularmente, se ha encontrado que el punto de fusión de las sales de fosfonio depende del tipo de cadenas de carbono que se unen al átomo de fósforo. Debido a esto, es de interés el explorar la posibilidad de sintetizar nuevas sales de fosfonio, que sean líquidas a temperatura ambiente y que a la vez presenten alta estabilidad electroquímica, excelentes propiedades de transporte y baja viscosidad relativa. En este trabajo se reporta la preparación y caracterización de conductividad sistemática de una serie de yoduros de fosfonio con bajo punto de fusión. Asimismo, se estudia la conductividad iónica en términos de la Teoría de asociación de iones de Fuoss-Krauss,<sup>9-12</sup> y se presentan resultados anómalos que solamente pueden explicarse con el concepto de transferencia de carga (tipo Grotthus).

## Método experimental

Los reactivos empleados en la síntesis de las sales de fosfonio fueron: tri-*n*-hexilfosfina de TCI Tokyo Kasei (90%) y la tri-*n*-octilfosfina (90%), 1-yodoetano

(99%), 1-yodobutano (99%), 1-yodo-2-metilpropano (97%), 1-yodohexano (98%), 1-yodooctano (98%), todos éstos de Aldrich. La síntesis de las sales de fosfonio se realizó al hacer reaccionar una tri-*n*-alquilfosfina con un yodoalcano. En la tabla I se presentan las combinaciones de reactivos para la síntesis de cada una de las sales. Para facilitar la lectura se les asignó un nombre trivial a cada una de las sales sintetizadas. Se mezclaron cantidades estequiométricas de los reactivos en un vial obscuro (los yodoalcanos son sensibles a la luz), después se agitaron manualmente para asegurar una mezcla de reacción homogénea.<sup>13, 14</sup> En algunos casos se observó que la reacción entre la tri-*n*-alquilfosfina y el yodoalcano ocurría espontáneamente, en caso contrario, la muestra recibía un tratamiento por ultrasonido, realizado en un baño de limpieza de ultrasonido (Branson 1510R-MTH) a una frecuencia de 42±6% KHz.

Tabla I. Reactivos empleados y productos obtenidos en la síntesis de sales cuaternarias de fosfonio.

Reactivos		Producto	
Tri- <i>n</i> -alquilfosfina	yodoalcano	Sal de fosfonio	siglas
Tri- <i>n</i> -hexilfosfina	1-yodoetano	yoduro de etil-tri- <i>n</i> -hexilfosfonio	EH <sub>3</sub> PI
	1-yodobutano	yoduro de butil-tri- <i>n</i> -hexilfosfonio	BH <sub>3</sub> PI
	2-metil-1-yodopropano	yoduro de tri- <i>n</i> -hexilisobutilfosfonio	iBH <sub>3</sub> PI
	1-yodohexano	yoduro de tetra- <i>n</i> -hexilfosfonio	H <sub>4</sub> PI
	1-yodooctano	yoduro de tri- <i>n</i> -hexiloctilfosfonio	OH <sub>3</sub> PI
	1-yodoetano	yoduro de etil-tri- <i>n</i> -octilfosfonio	EO <sub>3</sub> PI
Tri- <i>n</i> -octilfosfina	1-yodobutano	yoduro de butil-tri- <i>n</i> -octilfosfonio	BO <sub>3</sub> PI
	2-metil-1-yodopropano	yoduro de isobutil-tri- <i>n</i> -octilfosfonio	iBO <sub>3</sub> PI
	1-yodohexano	yoduro de hexil-tri- <i>n</i> -octilfosfonio	HO <sub>3</sub> PI
	1-yodooctano	yoduro de tetra- <i>n</i> -hexilfosfonio	O <sub>4</sub> PI

Para la purificación de las sales se empleó la técnica de extracción sólido-líquido o bien líquido-líquido, utilizando radiación ultrasónica como fuente de agitación. En el empleo de esta técnica es necesario un solvente extractor, y se encontró que el éter de petróleo era apto para utilizarse en la purificación de las sales. El éter de petróleo fue eficaz

para la purificación de todos los yoduros de tetraalquilfosfonio, exceptuando al  $O_4PI$  en la cual se empleó éter etílico. Después el extracto obtenido se analizó por espectroscopia de UV-Vis, con el propósito de verificar la extracción del compuesto de interés. Las extracciones se realizaron hasta la desaparición del olor a los reactivos en las sales.

La medición de las transiciones térmicas a temperatura ambiente se llevó a cabo por medio de un analizador de calorimetría diferencial (Shimadzu DSC-50). El enfriamiento se realizó a una velocidad de  $350-400^{\circ}C/min$  de temperatura ambiente a los  $-200^{\circ}C$ . Las muestras se analizaron de  $-150^{\circ}C$  hasta  $50^{\circ}C$  a una velocidad de calentamiento  $10^{\circ}C/min$ , y se empleó  $-Al_2O_3$  como referencia. La conductividad iónica de las sales se determinó empleando un analizador de impedancia electroquímica (Gamry PC4/750) controlado por una PC estándar. En las mediciones se empleó una celda, dos electrodos de platino paralelos y con caras planas (celda construida en el laboratorio). Las mediciones se realizaron en un intervalo de frecuencias de 100 kHz hasta 7 mHz, utilizando una pequeña perturbación sinusoidal de 10 mV. La constante de la celda se determinó antes de cada análisis. Se utilizó una solución estándar 0.1 N de KCl y se realizó un barrido de frecuencias. Los cálculos se realizaron de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$K_{celda} = \sigma_{KCl} R_{CD} \quad (1)$$

$$\sigma_{muestra} = \frac{K_{celda}}{R_{CD}} \quad (2)$$

donde  $K_{celda}$  es la constante de celda,  $\sigma_{KCl}$  es la conductividad de la solución de KCl a una determinada temperatura y  $R_{CD}$  es la resistencia a corriente directa obtenida de la intersección de la impedancia real ( $Z'$ ), cuando la imaginaria ( $Z''$ ) tiende a cero en el gráfico de Nyquist y  $\sigma_{muestra}$  es la conductividad de la muestra. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo a diferentes temperaturas, en un intervalo de  $23$  a  $72^{\circ}C$ ; en estas mediciones se mantuvo constante la temperatura ( $\pm 0.1^{\circ}C$ ).

Para la construcción del ánodo de la celda solar, los vidrios recubiertos con ITO se sumergieron en acetona y se lavaron en el baño de ultrasonido durante 20 minutos, esta operación se repite emplean-

do etanol absoluto, después de esto se secaron al aire, luego se trataron térmicamente a una temperatura de  $120^{\circ}C$ . Se preparó una dispersión de  $TiO_2$  en agua acidulada ( $pH=3-4$ ), en proporción 1.66:1, en peso y la mezcla se colocó en un baño de ultrasonido (Branson) por 30 minutos para homogeneizar la dispersión y evitar la formación de grumos en la película. Posteriormente se depositó  $1\text{ cm}^2$  de  $TiO_2$  en la superficie del vidrio conductor (enmascarado con cinta adhesiva) y posterior esparcimiento de la misma en el vidrio con la ayuda de un agitador, el cual se rota sobre la superficie. Una vez colocada la película se dejó secar al aire, después se sometió a un sinterizado (previo retiro de la cinta) en una mufla a una temperatura de  $450^{\circ}C$  durante 30 minutos. Una vez que la mufla alcanzó los  $250^{\circ}C$ , se introdujo la muestra, se permitió que la temperatura alcanzara  $450^{\circ}C$  en un lapso de 11 minutos y ahí se mantuvo por un periodo de 28 minutos. Una vez que se cumplió con el tiempo establecido, el electrodo se retiró y se enfrió dentro de un desecador. Se preparó una solución de colorante N3 (Solterra Fotovoltaico) 0.3 mM en metanol. El vidrio recubierto con  $TiO_2$  se sometió a una temperatura de  $70^{\circ}C$ , e inmediatamente se sumergió en la solución del colorante. Es muy importante dejar reposar el electrodo durante 12 horas en ausencia de luz. Después se lava con etanol absoluto y se seca a  $50^{\circ}C$ , al final se sumerge en 4-ter-butilpirdina por 15 minutos y se seca bajo atmósfera de  $N_2$  seco.

Para la preparación del cátodo, al vidrio conductor limpio se le recubre con una solución 0.5 mM de Pt, preparada a partir de  $H_2PtO_6 \cdot 6H_2O$  en isopropanol, después se deja secar al aire. El vidrio se sometió a un tratamiento térmico a  $385^{\circ}C$  por 15 minutos, posteriormente se dejó que alcance una temperatura ambiente. La solución electrolítica convencional empleada en las celdas de Grätzel se preparó a partir del TPAI 0.5 M,  $I_2$  5 mM en 3-metoxipropionitrilo. Una vez que los electrodos estuvieron terminados se dispusieron en configuración de *sándwich*, estando en contacto la película nanoporosa de  $TiO_2$  coloreada y el Pt depositado sobre el vidrio, es importante que los vidrios sean dispuestos de manera que quede expuesta al aire una pequeña área del vidrio. Los vidrios se sujetan por medio de clips, con el fin de

mantener fija la celda. Entonces una o dos gotas de la solución electrolítica se inyectan entre los electrodos, el exceso de solución electrolítica se retira con un papel filtro.

En la figura 2 se presentan los patrones de difracción del  $\text{TiO}_2$  empleado (80% anatasa y 20% rutilo), en la construcción de la celda antes y después de la realización del tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$ . En éstos se observan la presencia de dos de las fases polimórficas del  $\text{TiO}_2$ , rutilo y anatasa que se diferencian en el patrón de rayos-X. Se puede observar que, después del tratamiento térmico, las reflexiones de las fases presentan menor intensidad. Asimismo, se analizó después de ser tratado térmicamente, con el fin de verificar que no hubiera transformación de fases, y se observó que efectivamente no ocurrieron transformaciones polimórficas.

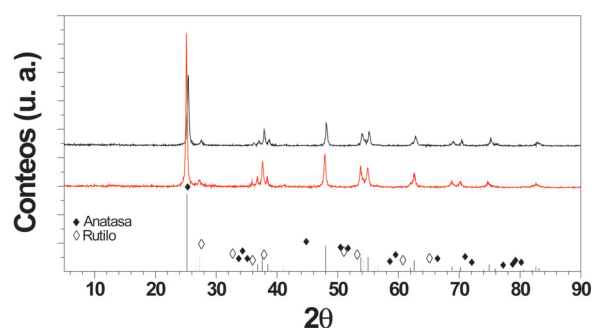


Fig. 2. Patrones de DRX para el  $\text{TiO}_2$  (a) después y (b) antes del sinterizado a  $450^\circ\text{C}$ , (c) reflexiones del rutilo y anatasa.

En la figura 3 se presenta una micrografía SEM de la película de  $\text{TiO}_2$  después del sinterizado a  $450^\circ\text{C}$ . En la micrografía se observa que después del sinterizado hay la formación de cuellos entre las partículas, lo cual es necesario para que ocurra el transporte electrónico durante el funcionamiento de la celda. Es importante recalcar que con el sinterizado no se busca eliminar la presencia de poros o incrementar el tamaño de las partículas, ya que se requiere una película nanoporosa, no sólo para aumentar el área superficial y, por lo tanto, la cantidad de colorante adsorbido, sino para que cada nanopartícula esté aislada por el electrolito y con el pequeño tamaño de éstas evitar la formación de zonas de carga dentro de ellas. Con el sinterizado también se forma el contacto óhmico entre el vidrio conductor y las partículas del  $\text{TiO}_2$ . La película de

$\text{TiO}_2$  en el vidrio conductor debe depositarse de una manera tal que no se presenten fracturas en la misma, y que tenga apariencia translúcida para asegurar el buen funcionamiento de la celda, características que se cumplieron en los experimentos realizados en este trabajo. El tratamiento con 4-terbutilpiridina que se le dio al electrodo negativo, después de teñirlo con el colorante, con el fin de estabilizar la superficie de  $\text{TiO}_2$  contra el etanol o vapor de agua que pudieran haberse quedado internados dentro de la película nanoporosa, este tratamiento superficial aumenta el voltaje a circuito abierto (VCA) de la celda. Respecto al electrodo positivo, se observa que después de la deposición de Pt sobre el vidrio conductor transparente, éste presenta algunas manchas grises, debido a una mayor concentración de Pt en las orillas del sustrato, lo cual no afecta la celda, ya que esta sección se utilizaba para hacer contacto entre los caimanes y el vi-

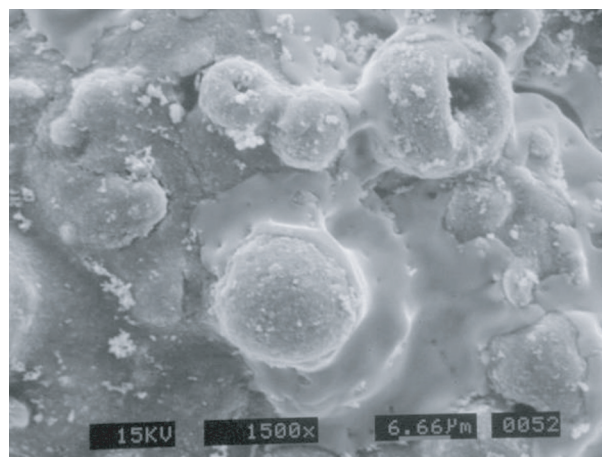


Fig. 3. Micrografía SEM del  $\text{TiO}_2$  después del sinterizado.

drio.

Después de la construcción de la celda solar, ésta es expuesta en el laboratorio utilizando lámparas de diferentes intensidades. El electrodo negativo es el vidrio con la película de  $\text{TiO}_2$  y el positivo contiene la película de platino; de tal manera que al incidir la luz, se produce una corriente y voltaje, los cuales son medidos por medio de la curva I-V determinada en este trabajo con un potenciostato/galvanostato (Gamry Instruments PC4-750). La eficiencia de la energía eléctrica generada por las celdas solares se relaciona directamente con el factor de llenado (FF). La curva experimental se obtiene por



la medición de la corriente que fluye a través de un resistor estándar variable. La proporción o razón del área bajo la curva I-V proporciona el factor de llenado. El punto de inflexión de esta curva representa el punto de potencial máximo caracterizado por  $V_{PPM}$  y  $j_{PPM}$ , y de aquí el factor de llenado se define por:

$$FF = \frac{V_{PPM} j_{PPM}}{V_{CA} j_{CC}} \quad (3)$$

donde  $V_{CA}$  es el fotovoltaje desarrollado bajo condiciones a circuito abierto, y  $j_{CC}$  es la densidad de corriente a corto circuito. La eficiencia total de la celda ( $\eta$ ) es:

$$\eta = \frac{P_{\text{max celda}}}{P_{\text{luz incidente}}} = \frac{V_{PPM} j_{PPM}}{P_{\text{luz incidente}}} \quad (4)$$

donde  $P_{\text{max celda}}$  es la potencia eléctrica máxima de la celda en  $\text{mW}/\text{cm}^2$  y  $P_{\text{luz incidente}}$  es la irradiancia recibida por la celda ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ). En este trabajo se emplearon tres lámparas fluorescentes a una distancia fija con diferentes intensidades de luz (5, 15 y 23 W) para iluminar la celda. Se utilizó un fotoradiómetro (Delta Ohm HD9224, rango espectral captado de 400 a 1050 nm), para determinar la intensidad de las lámparas empleadas.

## Resultados y discusión

Se sintetizaron dos series de sales, la primera consistió en sales de yoduros de alquil tri-n-hexilfosfonio, y la segunda en sales de yoduros de alquil tri-n-octilfosfonio (tabla II). Uno de los substituyentes del catión fosfonio se modificó para observar el efecto sobre el punto de fusión de la sal. La fórmula de un típico catión fosfonio es  $[R'PR_3]^+$ . La purificación de las sales se realizó hasta que los espectros de absorción ultravioleta/visible no presentaran cambios significativos en la intensidad de las bandas de absorción, después de cada extracción y que las sales perdieran el olor a los reactivos.

Se puede observar que los compuestos simétricos son los que presentan mayor punto de fusión; lo que se atribuye a que la alta simetría del catión le confiere al compuesto un mejor acomodo en el retículo cristalino, de manera que se requiere de ma-

yor energía térmica para vencer las fuerzas intercrystalinas. Con la formación de compuestos con cationes asimétricos cambia el acomodo (menos compacto) de las partículas en el retículo cristalino, de tal manera que se necesita de menor energía térmica (con respecto a la sal simétrica) para vencer los enlaces iónicos que mantienen a la sal en el estado sólido.

Tabla II. Puntos de fusión y pesos moleculares de las sales de tetraalquilfosfonio.

Sal	Peso molecular del catión (g/mol)	Punto de Fusión (°C)	Transición Vítrea (°C)
(BH <sub>3</sub> PI)	343.59	-5.5	-94
(iBH <sub>3</sub> PI)	343.59	-79.25	-98.5
(OH <sub>3</sub> PI)	399.70	11.15	-84.1
(iBO <sub>3</sub> PI)	427.77	-80.45	-106
(H <sub>4</sub> PI)*	371.64	50.57 (48-50)*	nd
(EH <sub>3</sub> PI)	315.54	49.03	nd
(EO <sub>3</sub> PI)	399.70	57.25	nd
(BO <sub>3</sub> PI)	427.77	57.07	nd
(HO <sub>3</sub> PI)	455.81	62.47	nd
(O <sub>4</sub> PI)*	483.86	91.09 (87-88)*	nd

En la figura 4 se presentan los termogramas para las cuatro sales de fosfonio líquidas a temperatura ambiente sintetizadas, así como para el CH<sub>3</sub>CN grado HPLC, este último con el propósito de verificar las mediciones. Bajo las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos no se observó un pico correspondiente a la cristalización de la porción de la muestra que se encontraba en estado amorfo, se cree que esto se debe a la dificultad que tiene esta clase de compuestos asimétricos en cristalizar y al pequeño periodo de tiempo dado para que este fenómeno ocurriera. Los puntos de fusión de la serie de sales de los yoduros de alquil tri-n-hexilfosfonio disminuye en el siguiente orden: H<sub>4</sub>PI > EH<sub>3</sub>PI > OH<sub>3</sub>PI > BH<sub>3</sub>PI > iBH<sub>3</sub>PI, a partir de esto se puede inferir la eficiencia de la cadena de diferente tamaño del catión para desestabilizar el estado sólido de las sales, respecto al estado líquido, de manera que la eficiencia aumenta en el siguiente orden: hexil < etil < octil < butil < isobutil.

Asimismo, se observó que una cadena ramificada en el catión disminuye el punto de fusión de la sal; respecto a las cadenas lineales, un mínimo se presenta cuando la cadena es de cuatro átomos de carbono y a medida que el tamaño de la cadena aumenta o disminuye el punto de fusión se incrementa ligeramente. Con esta serie se comprueba la hipótesis de que la sal simétrica es la que presenta el mayor

punto de fusión comparada con las sales de cationes asimétricos. El incremento del punto de fusión con la adición de una cadena más pequeña que la de cuatro carbonos se atribuye a un mejor empaquetamiento del compuesto en el retículo cristalino y, por lo tanto, un aumento en el punto de fusión. Solamente se sintetizó un compuesto con una cadena ramificada ( $i\text{BH}_3\text{PI}$ ) y éste presentó el menor punto de fusión de la serie, produciéndose un cambio dramático en el punto de fusión (una diferencia de temperatura mayor a  $120^\circ\text{C}$ ), respecto a la sal simétrica.

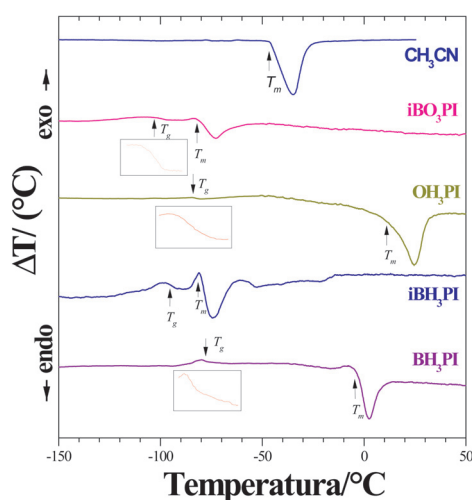


Fig. 4. Termogramas de los compuestos líquidos a temperatura ambiente.

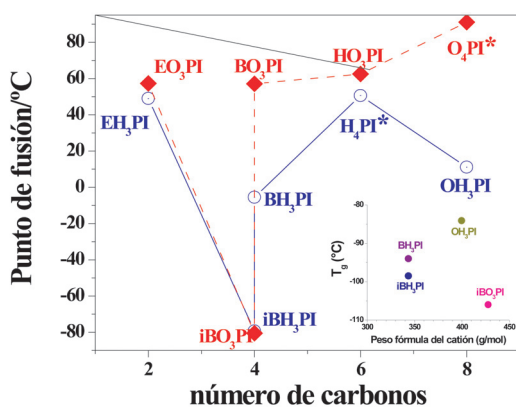


Fig. 5. Puntos de fusión de las sales sintetizadas a partir del tri-n-hexilfosfina y de la tri-noctilfosfina como función del número de carbonos de una de las cadenas alquílicas. El inserto muestra la relación de transición vítrea de las sales de fosfonio consideradas líquidas a temperatura ambiente LITA, respecto al peso fórmula del catión

En la figura 5 se observa que en una cadena lineal en el catión asimétrico disminuye parcialmente el punto de fusión de la sal, respecto a sal simétrica. Sin embargo, los cationes asimétricos formados no presentan un cambio significativo en el valor del punto de fusión al variar el tamaño del grupo alquílico añadido. Respecto a la adición de una cadena ramificada, se observa cómo ésta altera dramáticamente su punto de fusión, de manera que la diferencia en temperaturas entre la sal simétrica y la sal con cadena ramificada es cercana a  $170^\circ\text{C}$ . Se puede observar que en ambas series los compuestos simétricos, es decir, aquéllos que cuentan con cuatro cadenas alquílicas iguales, presentan mayor punto de fusión en cada serie. Esto se atribuye a que la alta simetría del catión le confiere al compuesto un mejor acomodo en el retículo cristalino, de manera que se requiere de mayor temperatura y que la energía térmica de las partículas sea suficientemente grande para vencer las fuerzas intercrystalinas que las mantienen en una disposición muy ordenada, y cambiar a una disposición desordenada que caracteriza a los líquidos. Con la formación de compuestos con cationes asimétricos cambia el acomodo (menos compacto) de las partículas en el retículo cristalino, de tal manera que se necesita de menor energía térmica (con respecto a la sal simétrica) para vencer los enlaces iónicos que mantienen a la sal en el estado sólido. En el inserto de la figura 5 se presenta la temperatura de transición vítrea vs. el peso fórmula del catión (en esta gráfica sólo se considera a LITA), en el cual observamos que para la serie del tri-n-hexilfosfina la temperatura de transición vítrea decrece a medida que disminuye el peso fórmula, esto se atribuye a una disminución en las fuerzas de Van der Waals. En los cationes que presentan el mismo peso molecular se observa que la temperatura de transición vítrea disminuye con la ramificación de una de las cadenas del catión fosfonio, lo cual se atribuye a un descenso en las fuerzas de atracción de Coulomb (debido a que el catión ramificado apantalla más al  $\text{P}^+$ , de manera que no es atraído con la misma fuerza por el anión y viceversa).

En la figura 6 se presenta el análisis termogravimétrico realizado en el  $i\text{BH}_3\text{PI}$ , en éste se observa el inicio de la descomposición térmica a temperaturas cercanas a  $300^\circ\text{C}$ , y a partir de  $340^\circ\text{C}$  se

lleva a cabo la rápida y total descomposición de los mismos. El termograma es típico para el resto de los líquidos iónicos obtenidos y muestra que la descomposición de las sales de fosfonio se lleva a cabo en un solo paso. Ya que las muestras son estables térmicamente hasta temperaturas cercanas a 320°C, podemos confiar en que estas sales son adecuadas para su empleo en la preparación de la solución electrolítica de la celda solar en la temperatura máxima que alcanza una celda solar que se encuentra expuesta al sol es de 70-90°C.

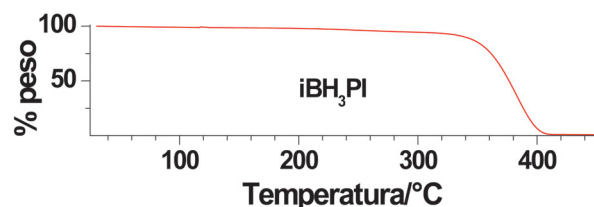


Fig. 6. Perfil de descomposición térmica de las sales de fosfonio líquidas a temperatura ambiente (LITA).

Los resultados de conductividad iónica para las sales de fosfonio sintetizadas se presentan en la figura 7. De las sales de fosfonio sintetizadas a partir de la tri-n-octilfosfina ( $\text{RO}_3\text{PI}$ ) sólo se midió la conductividad del  $\text{iBO}_3\text{PI}$ , por ser la única sal del grupo líquida a temperatura ambiente. La energía de activación es la mínima que hay que proporcionar a los iones para que migren por el medio, es decir, se puede asociar la movilidad de los iones con la energía de activación del proceso y es proporcional a la pendiente de este gráfico. En la tabla III se presentan algunos de los datos útiles para establecer el comportamiento de las curvas en el gráfico tipo Arrhenius. El  $\text{iBH}_3\text{PI}$  es la sal que presenta la mayor conductividad de este grupo, este fenómeno se puede explicar en base a que requiere de menor energía (en comparación con el resto de las sales de esta sección) para que sus iones migren por el medio, y esto se puede explicar en términos de la transición vítrea ( $T_g$ ) y el punto de fusión, esta sal debe tener una viscosidad relativamente baja. Además, se estima que el catión  $\text{iBH}_3\text{P}^+$  es el de menor tamaño (comparado con el resto de las sales líquidas sintetizadas en este trabajo). Asimismo, al visualizar la estructura del catión, se observa que el que tenga una cadena ramificada de cuatro carbonos (más pequeña que las otras tres cadenas del fosfonio) hace que  $\text{P}^+$  esté

menos apantallado, lo que facilita la posible migración del catión por el medio e incrementa la del anión yoduro.

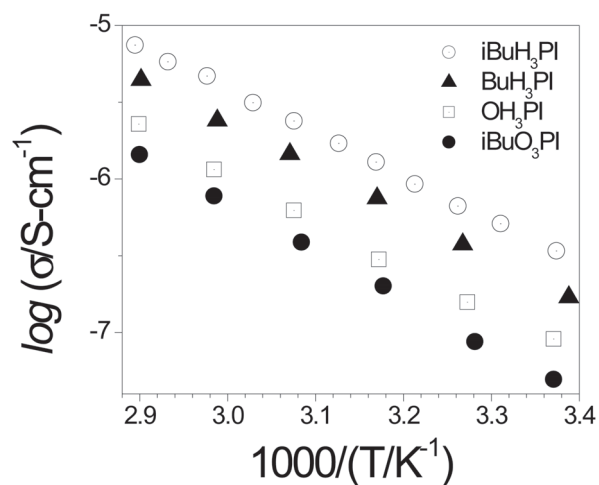


Fig. 7. Gráfico tipo Arrhenius de conductividad para los cuatro líquidos iónicos puros bajo estudio.

Tabla III. Propiedades eléctricas de fosfonio líquidos.

Propiedad	$\text{BH}_3\text{PI}$	$\text{iBH}_3\text{PI}$	$\text{OH}_3\text{PI}$	$\text{iBO}_3\text{PI}$
Energía de activación $E_a$ (KJ/mol)	55.62	54.15	57.05	60
Conductividad $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ ( $\mu\text{S/cm}$ )	0.213	0.380	0.0933	0.055

El  $\text{BH}_3\text{PI}$  presenta menor conductividad iónica que el  $\text{iBH}_3\text{PI}$  y requiere de mayor energía de activación para que se lleve a cabo la migración de los iones, lo anterior se explica con el hecho de que la viscosidad del  $\text{BH}_3\text{PI}$  es superior a la del  $\text{iBH}_3\text{PI}$ , ya que la  $T_g$  y la temperatura de fusión son mayores en el  $\text{BH}_3\text{PI}$  que en el  $\text{iBH}_3\text{PI}$ . El tamaño de los cationes  $\text{BH}_3\text{P}^+$  e  $\text{iBH}_3\text{P}^+$  es muy parecido, por lo tanto, no es de esperar que este factor influya en gran manera su conductividad iónica. Ahora bien, si se comparan las cadenas diferentes del  $\text{iBH}_3\text{P}^+$  y de  $\text{BH}_3\text{P}^+$ , se observa que la cadena ramificada presenta menor área superficial que la cadena lineal, lo cual indica que habrá mayor atracción de tipo Van der Waals entre las cadenas orgánicas lineales del  $\text{BH}_3\text{PI}$ , dificultando así la migración del catión.

El  $\text{OH}_3\text{PI}$  es la sal que presenta menor conductividad con respecto a las sales sintetizadas a partir de la tri-n-hexilfosfina, además presenta una energía de

activación mayor que las otras dos sales antes mencionadas, esto se atribuye a que su  $T_g$  y punto de fusión se presentan a temperaturas más elevadas, lo que sugiere mayor viscosidad en el estado líquido. Por otro lado, al ser un catión de cadenas más largas (en comparación que el  $BH_3PI$  e  $iBH_3PI$ ) tendrá más apantallada de la carga positiva del catión, debilitando así su atracción por el campo eléctrico. También se espera que, aunque disminuyan las fuerzas de Coulomb entre catión-anión (por el apantallamiento que ofrecen las cadenas alquílicas al fosfonio), aumenten las fuerzas de atracción de Van der Waals por la mayor área superficial de sus cadenas.

La baja conductividad iónica que presenta el  $iBO_3PI$  se atribuye a que requiere de mayor energía para que los iones migren en el medio bajo la fuerza del campo eléctrico y aunque su  $T_g$  y temperatura de fusión indican que debe poseer baja viscosidad, éste cuenta con un tamaño de catión grande que disminuye la movilidad del mismo en el medio. Con respecto a las fuerzas de atracción entre los iones, se espera que las fuerzas de atracción de Coulomb disminuyan debido al apantallamiento por cadenas alquílicas que tiene el catión fosfonio. Sin embargo, debido a que el catión cuenta con cadenas orgánicas más largas y menos ramificadas (mayor área superficial), la energía de atracción de tipo Van der Waals debe verse incrementada considerablemente. A estas sales se les adicionó  $I_2$  y 3-MPN y los resultados de conductividad obtenidos para las sales de tetraalquilfosfonio puras, así como para las mezclas yoduro de tetraalquilfosfonio:  $I_2$  [100:1 mol], y para esta última con adiciones de solvente se presentan a manera de gráficos tipo Arrhenius del log conductividad (S/cm) vs. 1000 veces el inverso de la temperatura.

En la figura 8 se presenta el gráfico tipo Arrhenius para toda la serie de mezclas preparadas a partir del  $BH_3PI$ . Las curvas mostradas en este gráfico indican que la conductividad de las muestras aumenta con la temperatura. En el caso de la sal iónica pura, la conductividad iónica es del orden de  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$  S/cm y ésta se ve incrementada en un orden de magnitud con la adición de  $I_2$ , de manera que su conductividad es de  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  S/cm. Cuando a la muestra de  $BH_3PI:I_2$  (100:1 %mol) se le adicionó

un 5% del solvente 3-MPN, la conductividad de la muestra se vuelve a incrementar, pero en menor magnitud en comparación con la adición de  $I_2$ , esta tendencia se sigue manifestando con las posteriores adiciones de solvente. Al comparar las curvas correspondientes a las muestras con solvente, se observa que el incremento de la conductividad es más marcado a baja temperatura ( $25^\circ C$ ) que a alta temperatura ( $75^\circ C$ ). Con la adición de  $I_2$  al yoduro de tetraalquilfosfonio esperamos la formación del triyoduro. Al comparar las curvas de los gráfico,s tipo Arrhenius de la mezcla de  $BH_3PI:I_2$ , se observan cambios en sus comportamientos, los cuales se atribuyen a la presencia del ión triyoduro. Por lo tanto, se tienen en la muestra tres iones diferentes: el catión fosfonio ( $R'R_3P^+$ ), el anión yoduro ( $I^-$ ) y el triyoduro ( $I_3^-$ ). El ión triyoduro ( $I_3^-$ ) es de mayor tamaño y tiene menor densidad de carga que el ión yoduro, por lo tanto, se espera que éste se vea atraído con menor intensidad con el catión fosfonio y viceversa.

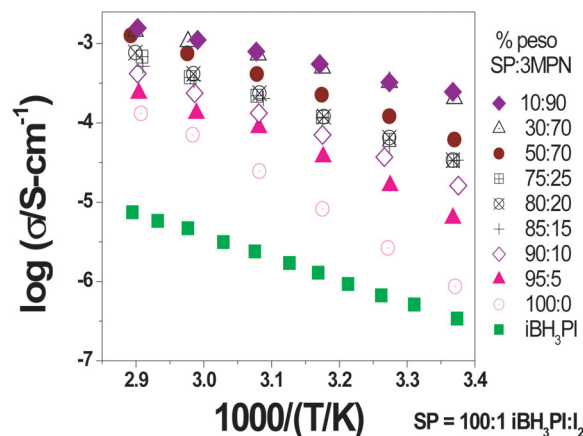


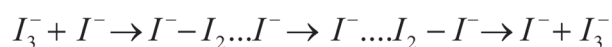
Fig. 8. Gráfico tipo Arrhenius de conductividad para una serie de soluciones a partir del  $BH_3PI$ .  $\blacksquare$   $iBH_3PI$ ,  $\circ$  representa la adición de 1% de  $I_2$  (denominado SP), los siguientes porcentajes en peso son de 3-MPN:  $\blacktriangle$  5%,  $\diamond$  10%,  $\oplus$  15%,  $\otimes$  20%,  $\oplus$  25%,  $\bullet$  50%,  $\triangle$  70%,  $\blacklozenge$  90%.

Al comparar las curvas del  $iBH_3PI$  con el  $iBH_3PI:I_2$ , se observa que esta última presenta una conductividad superior a la del líquido iónico puro. Sin embargo, requiere de mayor energía de activación. El aumento en la energía de activación nos indica que se requiere de energía extra para que los iones triyoduro migren por el medio. Esto concuerda con el hecho de que el ión triyoduro es de mayor



tamaño que el ión yoduro y, por lo tanto, se espera que tenga una movilidad menor que la del ión yoduro. Al añadir yodo a la sal de yoduro (100:1  $R'R_3PI:I_2$ ), algunos de los iones yoduro reaccionarán con el yodo para formar el ión triyoduro, por lo tanto, disminuirá la concentración de iones yoduro y aumentará la concentración de iones triyoduro, manteniéndose la concentración total de aniones en el medio. Sin embargo, la concentración de iones triyoduro en la muestra es muy pequeña y la concentración del ión yoduro para fines prácticos es muy similar a la que se tenía sin la adición de yodo. Entonces el aumento en la conductividad iónica se debe a un cambio en la movilidad del ión triyoduro, en el que, según lo discutido anteriormente, es menor que la del ión yoduro. Es decir, se esperaría la contribución del ión triyoduro en la conductividad total fuera muy poca o inclusive que disminuyera su conductividad. Por lo tanto, el fenómeno observado no concuerda con la explicación de la migración de iones en las sales fundidas.

Papageorgiou *et al.*<sup>16</sup> estudiaron dos sistemas de una sal de yoduro/triyoduro de imidazolio diluida con dos tipos de solventes, donde determinaron que el coeficiente de difusión del ión triyoduro en una solución diluida es 16.5 veces menor que el coeficiente de difusión del ión triyoduro en la sal sin solvente (es decir, en una solución más concentrada). Para ellos estos resultados ejemplifican el cambio en el mecanismo de transferencia de masa o carga, por un mecanismo de transferencia de portadores de carga tipo Grotthus, el cual se ve influenciado por el incremento de concentración de  $I^-$ . El mecanismo tipo Grotthus puede ser ilustrado como:



En este mecanismo el movimiento efectivo del triyoduro involucra la formación y rompimiento de enlaces entre el yodo con un grupo iones yoduro que se encuentran a su alrededor. Este mecanismo se aplicó originalmente para explicar el transporte de carga del protón en el agua. El protón, a pesar de ser un ión muy pequeño, tiene una conductividad molar muy grande, lo cual no concuerda con el hecho de que los iones pequeños, a pesar de que se ven atraídos con gran intensidad por el campo eléc-

trico, tienen un radio de Stokes (o radio hidrodinámico) muy grande, lo cual afecta de manera significativa su conductividad iónica. Este fenómeno también se explica con base en el mecanismo de Grotthus, en el que el movimiento del protón involucra la formación y rompimiento de enlaces del protón con un grupo de moléculas de agua que se encuentran a su alrededor. En este trabajo, la idea de un cambio en mecanismo de transporte de masa se atribuye a un cambio en la pendiente y un incremento en la magnitud de la conductividad en el gráfico de tipo Arrhenius en la muestra que contenía la mezcla yoduro/triyoduro de tetraalquilfosfonio, con respecto a la muestra de yoduro de tetraalquilfosfonio, fenómeno que no pudo ser justificado por medio de la teoría de transporte de iones en la sal fundida.

En la figura 9 se presenta el diagrama construido para el  $iBH_3PI/iBH_3PI_3$ , en el que se observa un incremento apreciable de la conductividad de la muestra con la adición de solvente hasta llegar a un 20%, lo que se puede explicar debido al incremento de fluidez de la muestra con la adición de solvente. Sin embargo, a partir de 20-25% se observa una disminución en la conductividad; posteriormente, una recuperación del incremento de la misma, pero mucho menos significativo. Tomando en cuenta que las propiedades de las soluciones electrolíticas tienen su origen en las interacciones resultantes de las cargas de los iones, es decir, si se encuentran libres o asociados, se tratará de dar una explicación a este fenómeno con base en los trabajos de Fuoss y Graus.<sup>10-13</sup> Considerando que se tiene una sal fundida en la que los iones se encuentran libres y no asociados, y cuando se añade un solvente de baja constante dieléctrica, se espera que ocurra un proceso de asociación de iones, que depende de la constante dieléctrica del solvente. En general, si se añade a una sal fundida un solvente de alta constante dieléctrica no ocurrirá asociación de iones, pero si se agrega un solvente de baja constante dieléctrica a un electrolito, ocurre asociación rápidamente. El valor de constante dieléctrica que debe poseer el solvente para que ocurra asociación de iones depende del tipo de electrolito, es decir, si es fuerte o débil.

Además, se puede explicar que la caída en con-

ductividad cuando se añade un 25% en peso de solvente puede ser atribuida a la formación de grupos de iones asociados que forman especies moleculares no conductoras (cuadрупolos o mayores), disminuyendo así la concentración de especies conductoras en la solución. Después de este descenso en la conductividad, se observa nuevamente el incremento de la misma, el cual se cree que es debido a dos factores: primero, la conversión de grupos de iones no conductores a grupos conductores (tripulares); segundo, debido a un incremento en la fluidez de la muestra con la adición de solvente.

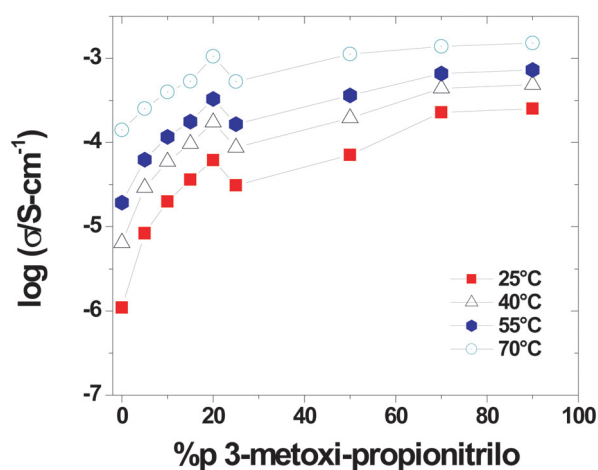


Fig. 9. Diagrama de conductividad vs. porcentaje en peso de solvente (3-MPN) a una mezcla de  $i\text{BH}_3\text{PI}/i\text{BH}_3\text{PI}_3$  (100:1) a diferentes temperaturas.

Dado que las sales sintetizadas con adiciones de yodo (para formación del par redox) no presentaron la conductividad iónica apropiada *per se* para su empleo en una celda solar tipo Grätzel, se optó por añadir pequeñas cantidades de solvente a la mezcla sal: $\text{I}_2$ , encontrándose que de las sales sintetizadas la que cumplía con propiedades favorables para su empleo como electrolito en una celda solar ( $i\text{BH}_3\text{PI}$ ), se llevaba a cabo la formación de pares iónicos que afectan el desempeño de la celda. Debido a que el fenómeno de formación de pares iónicos no ocurría en soluciones diluidas, se decidió emplear las sales sintetizadas en una disolución electrolítica en la que el solvente utilizado presentara de alto punto de ebullición.

En la figura 10 se presentan los gráficos tipo Arrhenius de las soluciones preparadas para su empleo

como electrolitos en la celda tipo Grätzel. Se optó por emplear como solvente el 3-MPN en la segunda disolución electrolítica tipo Grätzel y en la disolución electrolítica propuesta, ya que es un solvente con alto punto de ebullición y baja toxicidad. En contraste con el acetonitrilo y el propionitrilo, el 3-MPN no es tóxico y tiene un punto de ebullición de  $160^\circ\text{C}$ . En este gráfico se observa que la solución que presenta mayor conductividad es la solución electrolítica preparada según la formulación de Grätzel a partir de  $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$  en 3-MPN; sin embargo, a altas temperaturas se observa que la solución electrolítica en la que se empleó  $i\text{BH}_3\text{PI}$  en PC:AcN presenta mayor conductividad a mayores temperaturas ( $55^\circ\text{C}$ ). Respecto a la solución electrolítica convencional empleada con TPAI, se observa que presenta menor conductividad que la solución preparada a partir del  $i\text{BH}_3\text{PI}$  en el mismo solvente y con la misma cantidad de  $\text{I}_2$ . En el inserto se presenta la curva corriente-potencial (I-V) que caracteriza la celda solar, tipo Grätzel, preparada empleando la solución electrolítica a partir de la sal de  $i\text{BH}_3\text{PI}$  y  $\text{I}_2$  en 3-MPN. En la tabla IV se presentan datos típicos obtenidos del análisis de varias celdas construidas con este electrolito.

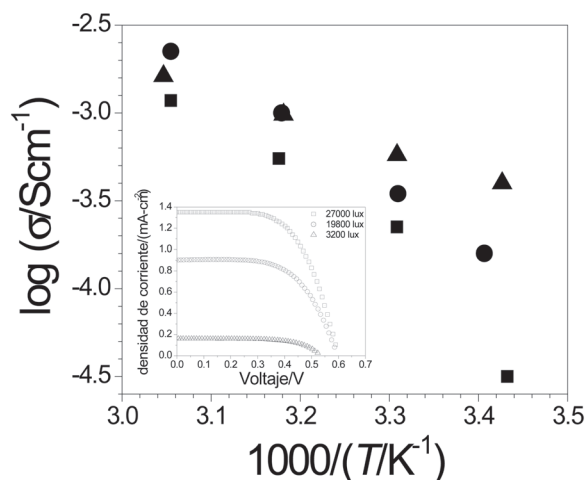


Fig. 10. Gráfico tipo Arrhenius de conductividad vs. temperatura para  $\blacktriangle$  0.5 M de  $i\text{BH}_3\text{PI}$ , 0.04 M de  $\text{I}_2$  en 3-MPN,  $\bullet$  0.5 M de  $i\text{BH}_3\text{PI}$ , 0.04 M de  $\text{I}_2$  en PC:AcN (4:1 v/v) y  $\blacksquare$  0.5 M de yoduro de tetrapropil amonio (TPAI), 0.04 M de  $\text{I}_2$  en PC:AcN (carbonato de propilo:acetonitrilo 4:1 v/v). El inserto muestra una curva típica I-V para una celda preparada con la primera solución electrolítica a varias intensidades de luz.

Tabla IV. Parámetros de celdas solares construidas utilizando el electrolito base  $i\text{BH}_3\text{PI}$  y I2 en 3-MPN.

A 27000 lux, $P_{\text{inc}} = 8.9 \text{ mW/cm}^2$							
	$V_{\text{ca}}$ (V)	$j_{\text{cc}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{max}}$ (V)	$j_{\text{max}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$P_{\text{max celda}}$ (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
Celda 1	0.565	1.36	0.390	1.2	0.47	0.60	5.28
Celda 2	0.600	1.35	0.420	1.17	0.49	0.60	5.51
Celda 3	0.610	1.38	0.395	1.12	0.44	0.52	4.94
Celda 4	0.555	1.4	0.405	1.2	0.48	0.62	5.39
$\bar{x}$	0.583	1.37	0.403	1.17	0.47	0.59	5.28
s	0.027	0.02	0.013	0.04	0.02	0.04	0.24
A 19800 lux, $P_{\text{inc}} = 7.5 \text{ mW/cm}^2$							
Celda 1	0.595	0.90	0.380	0.76	0.29	0.54	3.87
Celda 2	0.570	0.99	0.360	0.78	0.28	0.49	3.73
Celda 3	0.600	0.89	0.390	0.74	0.29	0.53	3.87
Celda 4	0.545	0.86	0.405	0.63	0.26	0.54	3.47
$\bar{x}$	0.578	0.91	0.384	0.73	0.28	0.53	3.73
s	0.025	0.06	0.019	0.07	0.01	0.02	0.19
A 3200 lux, $P_{\text{inc}} = 1.4 \text{ mW/cm}^2$							
Celda 1	0.535	0.16	0.460	0.11	0.051	0.59	3.64
Celda 2	0.495	0.18	0.405	0.12	0.049	0.54	3.50
Celda 3	0.530	0.16	0.425	0.11	0.046	0.57	3.29
Celda 4	0.460	0.17	0.375	0.11	0.041	0.53	2.93
$\bar{x}$	0.505	0.17	0.416	0.11	0.05	0.56	3.34
s	0.035	0.01	0.036	0.01	0.00	0.03	0.31

En la tabla V se presenta una comparación de los datos de densidad de corriente y eficiencia para la celda convencional de Grätzel (reportada por Grätzel) y para las celdas construidas en este trabajo. En las primeras dos filas aparecen los datos para dos celdas llamadas convencionales, pero los datos de la primera se obtuvieron de una celda construida por Grätzel y de la otra, la construida en el laboratorio. Ahora bien, para comparar el efecto de cambio de sal en del electrolito de la celda, se construyó y comparó la celda convencional (construida en este trabajo) con la celda en la que se empleó la disolución electrolítica preparada con la sal de fosfonio en el mismo solvente que en la celda convencional. En la tabla V se observa que hay un ligero incremento en la eficiencia de la última. Al comparar las dos celdas construidas con disolución electrolítica preparada a partir de la sal de fosfonio se observa que hay un cambio en las eficiencias de las celdas al cambiar el solvente de la disolución, lo cual se atribuye a diferencias en la viscosidad del solvente utilizado en las disoluciones electrolíticas. Al comparar la eficiencia de la celda convencional con la de la celda en la que se empleó la sal de fosfonio disuelta en el solvente de alto punto de ebullición (3-MPN), se observa un ligero decremento en su eficiencia, lo cual se atribuye nuevamente al cambio de solvente.

Al comparar las celdas en las que se utilizaron diferentes electrolitos en el mismo solvente, se puede observar que las celdas con TPAI en PC:AcN presentan mayor VCA y menor fotocorriente que la

Tabla V. Datos de densidad de corriente y eficiencia para celdas solares nanocrystalinas tipo Grätzel en diferentes condiciones de irradiación.

Celda	Solución electrolítica	Irradiancia (mW/cm <sup>2</sup> )	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Eficiencia (%)
Bibliografía <sup>16</sup>	TPAI:I <sup>2</sup> en PC:AcN	100	18	7.9%
Este trabajo	TPAI:I <sup>2</sup> en PC:AcN	8.9	1.07	5.6
Este trabajo	$i\text{BH}_3\text{PI}:\text{I}_2$ en PC:AcN	8.9	1.61	5.9
Este trabajo	$i\text{BH}_3\text{PI}:\text{I}_2$ en 3-MPN	8.9	1.37	5.3

celda en las que se empleó  $i\text{BH}_3\text{PI}$  en PC:AcN, esto se atribuye a cambios en la adsorción del catión en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Un catión que se adsorbe más fuertemente genera un aumento en el potencial eléctrico en la capa de Helmholtz, de manera que se verá favorecida la inyección de electrones del colorante hacia el  $\text{TiO}_2$  y se disminuirá la recombinación, ya que los cationes adsorbidos apantallan a los electrones que viajan sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , por lo tanto, habrá un aumento en la corriente que genere la celda. Con respecto a la celda en que se empleó la solución electrolítica con TPAI, se atribuye el aumento en el VCA y una disminución en la corriente generada que al estar menos unido el catión al  $\text{TiO}_2$  se generará una menor diferencia de potencial en la capa de Helmholtz, de manera que los electrones inyectados al  $\text{TiO}_2$  serán menos, y existe la probabilidad de que parte de éstos se recombinen con el triyoduro antes de llegar al vidrio conductor. Al comparar las celdas en las que se emplearon soluciones electrolíticas con la misma sal, pero en diferente solvente, se observa que la celda que tiene el  $i\text{BH}_3\text{PI}$  en 3-MPN presenta valores ligeramente inferiores de voltaje y menor corriente que las celdas en las que se utilizó  $i\text{BH}_3\text{PI}$  en PC:AcN corriente dieléctrica del solvente o viscosidad.

## Conclusiones

Se ha logrado la síntesis de nuevos yoduros de fosfonio. Su conductividad se ha interpretado en términos de la teoría de Fuoss-Krauss y de mecanismos de transferencia de carga disuelto tanto en 3-metoxipropionitrilo y con la adición de yodo. Se reportan los primeros resultados del uso de estas nuevas sales como electrolitos no-acuosos en celdas

solares nanocristalinas tipo Grätzel. Los resultados son alentadores y sugieren extender los estudios de manera más extensa.

## Resumen

Se han preparado en el laboratorio una serie sistemática de nuevos líquidos iónicos (yoduros de fosfonio) con bajo punto de fusión. Asimismo, se realizó una caracterización sistemática de la conductividad utilizando espectroscopia de impedancia electroquímica, tanto como las sales fundidas puras como a una serie de mezclas con solventes de baja presión de vapor cuya dependencia de la conductividad, respecto a la concentración del solvente se interpreta en términos de la teoría de asociación de iones de Fuoss-Krauss. De manera más que interesante, la conductividad de nuestro sistema se incrementó considerablemente cuando se añadió una pequeña cantidad de yodo. Este fenómeno se explica en términos de mecanismos de transferencia de carga (conocido como de Grotthus). Asimismo, se probaron varias soluciones electrolíticas preparadas con estas nuevas sales, y se obtuvo una eficiencia de hasta 5.9% a una intensidad luminosa de 27 000 lux.

**Palabras clave:** Líquidos iónicos, Fosfonios, Conductividad iónica, Mecanismos de conducción, Celdas solares nanocristalinas.

## Abstract

We have prepared a new systematic series of phosphoniums iodides with a low melting point. Ionic conductivity was determined using impedance spectroscopy on the molten salts as well as on electrolytic solutions with solvents of low vapor pressure. Their dependence of conductivity with concentration is interpreted in terms of the theory of ion association of Fuoss-Krauss. The conductivity of our system was increased considerably when a small quantity of iodine was added. This phenomenon is explained in terms of mechanisms of charge transfer (well-known as Grotthus mechanism). Also, we tested several electrolytic solutions on nanocrystalline solar cells and their

efficiency was 5.9% under an illumination of 27 000 lux.

**Keywords:** Ionic liquids, Phosphoniums, Ionic conduction, Conduction mechanisms, Nanocrystalline solar cells.

## Agradecimientos.

Se agradece al National Science Foundation (USA), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a la Secretaría de Educación Pública (proyectos NSF-Conacyt #35998U y SEP-Conacyt #46919) y se reconoce el apoyo de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por medio del Programa Paicyt.

## Referencias

1. BO`Regan & M. Grätzel "A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films" *Nature*, 1991 353:737-739.
2. P. Bonhôte, A-P Dias, N Papageorgiou, K Kalyanasundaram & M Grätzel "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts" *Inorg. Chem.*, 1996 35:1168-1178.
3. M. J. Earle & KR Seddon "Ionic Liquids: Green solvents for the future", *Pure & App. Chem.*, 2000 72:1391-1398.
4. A. A. Fannin, DA Floreani, LA King, JS Landers, BJ Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes & J. L. Williams "Properties of 1,3-Dialkylimidazolium chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities" *J. Phys. Chem.*, 1984 88:2614-2621.
5. R. Hagiwara R. & Y. Ito "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions", *J. of Fluorine Chem.*, 2000 105:221-227.
6. R. Nishida, T. Yasutaka & M Yamamoto "Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte applications" *J. of Fluorine Chemistry*, 2003 120:135-141.
7. Paz Suárez, V. M. Selbach, JEL Dullius, S. Einloft, C.M.S. Piatnicki, D. S. Azambuja, R.F.



- de Souza & J Dupont "Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salt" *Electrochimica Acta*, 1997 42:2533-2535.
8. T. Welton "Room-Temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis" *Chem. Rev.*, 1999 99:2071-2083.
  9. L. Onsager "Activity Coefficients and Mass-Action Law in Electrolytes" *J. Phys. Chem.*, 1928 32:1461-1466.
  10. C. A. Kraus, "The ion-pair concept: its evolution and some applications" *J. Phys. Chem.*, 1956 60:129-141.
  11. C. A. Kraus, "Electrolytes: From dilute solutions to fused salts" *J. Phys. Chem.*, 1962 58:673-68.
  12. R. M. Fuoss & C. A. Kraus "Properties of electrolytic solutions. IV. The conductance minimum and the formation of triple ions due to the action of Coulomb forces", *J. Am. Chem. Soc.*, 1933 55:2387-2399.
  13. R. E. Ramírez & E. M. Sánchez "Molten phosphonium iodides as electrolytes in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006 90(15):2384-2390.
  14. C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, Y. Zhou "Industrial preparation of phosphonium ionic liquids" *Green Chemistry*, 2003 5:143-152.
  15. K. Imamura, T. Nogami & H. Mikawa H. "Bromide anion conductivities of quaternary phosphonium bromides possessing long alkyl chains" *Sol. St. Ionics*, 1985 87:77.
  16. N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam & M. Grätzel "The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cells Applications", *J. Electrochem. Soc.*, 1996 143:30

*Recibido: 7 de septiembre de 2007*

*Aceptado: 17 de septiembre de 2007*